PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
B01J 23/89, C07C 5/333

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/29420

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Juni 1999 (17.06.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/03495

(22) Internationales Anmeldedatum: 23. November 1998 (23.11.98)

(30) Prioritätsdaten:
197 56 292.2 10. Dezember 1997 (10.12.97) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: MANNESMANN AG [DE/DE]; Mannesmannufer 2, D–40213 Düsseldorf (DE). K.T.I. GROUP B.V. [NL/NL]; Bredewater 26, NL–2700 AB Zoetermeer (NL).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: HERSKOWITZ, Mordechay [IL/IL]; Yaelim Street 6, 85025 Maitar (IL). KOGAN, Shimson [IL/IL]; Hatzvi Street 43/5, 84732 Beer–Sheva (IL).

(74) Anwälte: MEISSNER, P., E. usw.; Hohenzollerndamm 89, D–14199 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: CATALYST FOR CONVERTING PARAFFINIC HYDROCARBON INTO CORRESPONDING OLEFIN

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR ZUR UMWANDLUNG PARAFFINISCHER KOHLENWASSERSTOFFE IN KORRESPONDIERENDE OLEFINE

(57) Abstract

The invention relates to a calcinated catalyst for converting paraffinic hydrocarbon into corresponding olefin through dehydrogenation. The catalyst is an oxidic, heat–stable carrier material and contains a catalytic active constituent, which is applied on the carrier material and has the following composition (in wt. % in relation to the entire weight of the catalyst): a) 0.2 to 2.0 % of at least one element of the groups Pt and Ir and, acting as a promoter, a combination of elements from the six following groups of substances: b) 0.2 to 5.0 % of at least one of the following elements Ge, Sn, Pb, Ga, In, Tl; c) 0.1 to 5.0 % of at least one of the following elements Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; d) 02. to 5.0 % of at least one of the following elements Fe, Co, Ni, Pd; e) 1.0 to 5.0 % P; f) 0.2 to 5 % of at least one of the following elements Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra and lanthanides and g) 0.1 to 2 % Cl.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft einen kalzinierten Katalysator zur Umwandlung paraffinischer Kohlenwasserstoffe in korrespondierende Olefine durch Dehydrierung, wobei der Katalysator ein oxidisches, thermisch stabilisiertes Trägermaterial und eine katalytisch aktive Komponente beinhaltet, die auf dem Trägermaterial aufgetragen ist und folgende Zusammensetzung aufweist (in Gew.–% des Gesamtkatalysatorgewichts): a) 0,2 bis 2,0 % mindestens eines der Elemente der Gruppe Pt und Ir, sowie als Promotor eine Kombination von Elementen aus jeder der folgenden sechs Stoffgruppen: b) 0,2 bis 5,0 % mindestens eines der Elemente Ge, Sn, Pb, Ga, In, Tl, c) 0,1 bis 5,0 % mindestens eines der Elemente Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, d) 0,2 bis 5,0 % mindestens eines der Elemente Fe, Co, Ni, Pd, e) 1, 0 bis 5,0 % P, f) 0,2 bis 5 % mindestens eines der Elemente Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra sowie der Lanthaniden, g) 0,1 bis 2 % Cl.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien
AM	Armenien
AT	Österreich
AU	Australien
AZ	Aserbaidschan
BA	Bosnien-Herzegowina
BB	Barbados
BE	Belgien
BF	Burkina Faso
BG	Bulgarien
BJ	Benin
BR	Brasilien
BY	Belarus
CA	Kanada
CF	Zentralafrikanische Republik
CG	Kongo
CH	Schweiz
CI	Côte d'Ivoire
CM	Kamerun
CN	China
CU	Kuba
CZ	Tschechische Republik
DE	Deutschland
DK	Dänemark
EE	Estland
ES	Spanien
FI	Finnland
FR	Frankreich
GA	Gabun
GB	Vereinigtes Königreich
GE	Georgien
GH	Ghana
GN	Guinea
GR	Griechenland
HU	Ungarn
IE	Irland
IL	Israel
IS	Island
IT	Italien
JP	Japan
KE	Kenia
KG	Kirgisistan
KP	Demokratische Volksrepublik Korea
KR	Republik Korea
KZ	Kasachstan
LC	St. Lucia
LI	Liechtenstein
LK	Sri Lanka
LR	Liberia
LS	Lesotho
LT	Litauen
LU	Luxemburg
LV	Lettland
MC	Monaco
MD	Republik Moldau
MG	Madagaskar
MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien
ML	Mali
MN	Mongolei
MR	Mauretanien
MW	Malawi
MX	Mexiko
NE	Niger
NL	Niederlande
NO	Norwegen
NZ	Neuseeland
PL	Polen
PT	Portugal
RO	Rumänien
RU	Russische Föderation
SD	Sudan
SE	Schweden
SG	Singapur
SI	Slowenien
SK	Slowakei
SN	Senegal
SZ	Swasiland
TD	Tschad
TG	Togo
TJ	Tadschikistan
TM	Turkmenistan
TR	Türkei
TT	Trinidad und Tobago
UA	Ukraine
UG	Uganda
US	Vereinigte Staaten von Amerika
UZ	Usbekistan
VN	Vietnam
YU	Jugoslawien
ZW	Zimbabwe

"Katalysator zur Umwandlung paraffinischer Kohlenwasserstoffe in korrespondierende Olefine"

Die Erfindung betrifft einen kalzinierten Katalysator zur Umwandlung paraffinischer Kohlenwasserstoffe in korrespondierende Olefine durch Dehydrierung, wobei der Katalysator ein oxidisches, thermisch stabilisiertes Trägermaterial aufweist, auf dem die katalytisch wirksame Komponente aufgebracht ist. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Umwandlung paraffinischer Kohlenwasserstoffe in korrespondierende Olefine, indem ein Strom der paraffinischen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf vermischt und mit einem Katalysator in Kontakt gebracht wird. Die im Rahmen der Erfindung zu behandelnden Paraffine liegen im Bereich C_2 bis C_{20}, vorzugsweise im Bereich C_2 bis C_5.

Es ist eine große Anzahl an Katalysatoren bekannt, die zur Dehydrierung von Paraffinen eingesetzt werden. Solche Katalysatoren weisen ein thermisch stabilisiertes anorganisches Oxid als Trägermaterial, eine aktive Komponente (vorzugsweise ein Metall der Platingruppe) und ein oder mehrere Promotoren auf. Vielfach wird Aktiv-Al_2O_3 als Trägermaterial benutzt, das eine besonders große spezifische Oberfläche aufweist.

In der US 4 788 371 wird ein Katalysator und ein Verfahren zur Dehydrierung von Paraffinen in einer Wasserdampfatmosphäre beschrieben. Der Träger des Katalysators besteht aus Al_2O_3 und ist mit einem Edelmetall (vorzugsweise Platin) sowie einigen Promotoren beschichtet, die ausgewählt sind aus der Gruppe III oder IV des Periodensystems sowie aus der Untergruppe Gallium oder Germanium (vorzugsweise Zinn) und Alkalimetallen (vorzugsweise Kalium oder Cäsium). Das in diesem Dokument beschriebene Dehydrierverfahren kann in Gegenwart einer begrenzten Menge an Sauerstoff arbeiten, der zur Erwärmung der Reaktionszone durch Verbrennung von Wasserstoff eingesetzt wird.

Aus der US 5 220 091 ist ein Katalysator und ein Verfahren zur Dehydrierung von C_2- bis C_8-Paraffinen in Gegenwart von Wasserdampf bekannt. Der hierbei benutzte Katalysator besteht aus Platin (etwa 0,7 Gew.-%) sowie aus Zink- und Kalzium-Aluminat. Bei der Dehydrierung von Isobutan wurde eine Konversionsrate von 50 % und eine Selektivität von 94 mol-% erreicht, wobei der Druck auf P = 3,5 bar, die Temperatur auf T = 571 °C und das Verhältnis von Dampf zu Isobutan (mol) auf 3,96 eingestellt war. Nach einer Zykluszeit von 7 Stunden mußte der Katalysator einer Reaktivierungsbehandlung durch oxidative Regeneration unterzogen werden.

Ein weiteres Verfahren sowie ein Katalysator zur Dehydrierung von organischen Verbindungen wird in der EP 0 568 303 A2 beschrieben. Dieses Verfahren arbeitet mit einer Wasserstoffatmosphäre. Der Katalysator enthält Nickel und verschiedene Promotoren der Gruppen I bis VIII des periodischen Systems auf einem nicht-sauren Trägermaterial (basisch behandeltes Al_2O_3, Zeolithe usw.). Das Besondere an der in dieser Schrift beschriebenen Technologie ist eine Vielzahl von Dehydrierungszonen mit Zwischenzonen zur Oxidation von erzeugtem Wasserstoff auf einem speziellen Katalysator. Die besten Ergebnisse wurden bei der Dehydrierung von Isobutan mit einem Nickel-Katalysator (3,4 % Ni und 3,4 % Cr auf einem Ba-getauschten Zeolith L) erzielt, wobei eine Temperatur von T = 602 °C, ein mol-Verhältnis H_2/iC_4 = 6 und eine Raumgeschwindigkeit von GHSV = 650 h^{-1} eingestellt wurden. Über eine Betriebsdauer von 6 Stunden betrug die Konversionsrate 30 bis 36,6 % und die Selektivität 75,1 bis 83,4 %. Bei einer Betriebsdauer von 50 bis 65 Stunden lag die Konversionsrate im Bereich von 22,2 bis 27,9 % und die Selektivität im Bereich von 78,8 bis 81,1 %.

Ein weiterer Katalysator und ein Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen ist aus der WO 94/29021 bekannt. Das Verfahren arbeitet in einer Wasserdampf-Wasserstoff-Atmosphäre unter Benutzung eines Platin-Katalysators, der als Promotoren Elemente der Zinn-Untergruppe und Alkalimetalle (Kalium, Cäsium) enthält. Die Besonderheit des Katalysators ist ein spezielles Trägermaterial, das aus einer Mischung von Magnesium- und Aluminiumoxid besteht. Diese Zusammensetzung erfordert eine spezielle Vorbehandlung des Katalysators, die in einer Reduktion mit Wasserstoff, einer Kalzinierung in O_2-Atmosphäre und einer erneuten Reduktion besteht (ROR-Behandlung). Mit dieser ROR-Behandlung weist der Katalysator eine dreimal höhere Aktivität auf als ohne diese Behandlung. Die

Dehydrierung von Propan mit Hilfe des beschriebenen Katalysators führte bei einer Temperatur von T = 600 °C, einem Druck von P = 1 bar, einer Raumgeschwindigkeit WHSV = 1,3 h^{-1} und einem Verhältnis von $H_2/H_2O/C_3$ = 0,14/1,2/1 und einer Betriebsdauer von 25 h zu folgenden Ergebnissen: Die Ausbeute an Propylen betrug 55,5 mol-% und die Selektivität 96,1 mol-%. Ein in dieser Schrift angeführter Vergleichsversuch mit einem aus der US 4 788 371 bekannten Katalysator führte unter sonst gleichen Bedingungen zu einer Propylen-Ausbeute von 25,7 bis 29,7 mol-% und einer Selektivität von 95,0 bis 95,9 mol-%. Insoweit repräsentiert die WO 94/29021 den bisherigen Leistungsstand auf dem Gebiet der katalytischen Umwandlung paraffinischer Kohlenwasserstoffe in korrespondierende Olefine.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Katalysator zur Umwandlung paraffinischer Kohlenwasserstoffe in korrespondierende Olefine anzugeben, der nicht nur eine hohe Wirksamkeit gewährleistet, also eine gute Konversionsrate und eine gute Selektivität aufweist, sondern der darüber hinaus auch eine hohe Betriebsstabilität zeigt, d.h. über vergleichsweise lange Zykluszeiten eingesetzt werden kann, bevor er einer Reaktivierungsbehandlung unterzogen werden muß. Die Herstellung des Katalysators soll möglichst einfach sein. Außerdem soll ein Verfahren zur Umwandlung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen in korrespondierende Olefine angegeben werden, das zu guten Ausbeuten an Olefinen führt und über möglichst lange Zykluszeiten betrieben werden kann, bevor eine Katalysatorreaktivierung erfolgen muß.

Gelöst wird diese Aufgabe hinsichtlich des Katalysators durch die im Patentanspruch 1 angegebenen Merkmale und hinsichtlich des Verfahrens durch die im Patentanspruch 16 angegebenen Merkmale. In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung gekennzeichnet.

Im Verlauf der Untersuchungen, die zur vorliegenden Erfindung führten, wurde herausgefunden, daß an sich bekannte Katalysatoren auf Al_2O_3-Trägern, die Platin, ein Metall der Germanium- oder Gallium-Gruppe (vorzugsweise Zinn oder Indium) und ein Alkalimetall (vorzugsweise Kalium oder Cäsium) aufweisen, durch Zugabe bestimmter Promotoren im Hinblick auf ihre Aktivität wesentlich verbessert werden können. Neben den Fortschritten in der Steigerung der katalytischen Aktivität ist als besonderer Vorteil der Erfindung anzumerken, daß bei der Herstellung des Katalysators keine spezielle

Aktivierungsbehandlung wie etwa die ROR-Behandlung notwendig ist. Außerdem ist es bei der Anwendung des Katalysators nicht erforderlich, dem Einsatzmaterial Wasserstoff zuzusetzen. Vielmehr arbeitet der Katalysator in Anwesenheit von Sauerstoff sehr zuverlässig. Die Herstellung des Katalysators kann nach bekannten Methoden auf üblichen Trägermaterialien erfolgen.

Der erfindungsgemäße kalzinierte Katalysator besteht aus einem thermisch stabilisierten Trägermaterial, auf das eine katalytisch aktive Komponente aufgebracht ist. Das Trägermaterial ist vorzugsweise Aluminiumoxid, insbesondere in Form von Θ-Al_2O_3. Die katalytisch aktive Komponente besteht aus den nachfolgend näher erläuterten Stoffgruppen a) bis g), wobei die Mengenangaben in Gew.-% erfolgen und auf das Gesamtkatalysatorgewicht bezogen sind.

Die Stoffgruppe a) umfaßt die Elemente Pt und Ir, die die im engeren Sinne katalytisch wirksame Substanz darstellen, während die weiteren Stoffgruppen im wesentlichen als Promotoren anzusehen sind, die die katalytische Aktivität fördern. Der Katalysator muß mindestens eines der Elemente der Gruppe a) aufweisen, und zwar in einer Menge von 0,2 bis 2 %. Besonders bevorzugt wird das Element Pt. Es empfiehlt sich, den Gehalt des oder der Elemente der Stoffgruppe a) auf 0,3 bis 0,6 % einzuschränken.

Als Promotor ist im erfindungsgemäßen Katalysator jeweils mindestens eines aus jeder der in den nachfolgend beschriebenen Stoffgruppen b) bis g) angegebenen Elemente vertreten. Die Stoffgruppe b) besteht aus den Elementen Ge, Sn, Pb, Ga, In und Tl. Der Gehalt der Stoffgruppe b) im Katalysator liegt im Bereich von 0,2 bis 5 %, zweckmäßigerweise im Bereich von 0,5 bis 2,5 %. Besonders bevorzugt wird die Verwendung von Sn.

Die Stoffgruppe c) umfaßt die Elemente Li, Na, K, Rb, Cs und Fr und weist einen Mengenanteil von 0,1 bis 5 %, vorzugsweise von 0,5 bis 1,5 % auf. Als besonders wirksam haben sich die Elemente K und Cs aus dieser Stoffgruppe erwiesen.

Die Stoffgruppe d) umfaßt die Elemente Fe, Co, Ni und Pd. Ihr Gehalt liegt im Bereich von 0,2 bis 5 %, vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 3 %. Besonders zweckmäßig ist die Verwendung von Fe und/oder Ni aus dieser Stoffgruppe.

Als weiteren Promotor weist der erfindungsgemäße Katalysator einen Anteil (e) in einer Größenordnung von 1,0 bis 5 % an P auf. Es empfiehlt sich, den P-Gehalt auf 2,0 bis 4,0 % zu beschränken. Die Stoffgruppe f), deren Menge auf einen Anteil von 0,2 bis 5 %, vorzugsweise auf einen Bereich von 1,0 bis 3 % beschränkt wird, umfaßt die Elemente Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra und die Gruppe der Lanthaniden. Bevorzugt werden aus dieser Gruppe die Elemente Ca und Ba.

Schließlich weist der Katalysator einen Anteil (g) in einer Größenordnung von 0,1 bis 2 % an Cl auf. Das Element Cl ist eine Komponente, die an sich nicht als Promotor im strengen Sinne des Wortes wirkt, die aber die anfängliche Dispersion des Edelmetalls im Katalysator verbessert. Auf der anderen Seite fördert Cl unerwünschte Nebenreaktionen zu Beginn des Einsatzes des Katalysators. Daher sollte der anfängliche Gehalt deutlich begrenzt werden.

Mit der vorliegenden Erfindung wird auch ein Verfahren zur Umwandlung paraffinischer Kohlenwasserstoffe in korrespondierende Olefine vorgeschlagen, bei dem ein Strom der paraffinischen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf vermischt und bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 650 °C sowie einem Druck von wenigstens 1,0 bar (absolut) mit einem Katalysator in Kontakt gebracht wird, der die vorstehend beschriebene Zusammensetzung aufweist. Zweckmäßigerweise wird auf die bisher vielfach übliche Zusetzung von H_2 zu dem Strom der paraffinischen Kohlenwasserstoffe und des Wasserdampfes verzichtet. Es empfiehlt sich, das mol-Verhältnis des Wasserdampfs zu den paraffinischen Kohlenwasserstoffen in einem Bereich von 0,5 : 1 bis max. 10 : 1, vorzugsweise in einem Bereich von 1 : 1 bis 6 : 1 einzustellen. Als besonders vorteilhaft hat sich die Anwendung des erfindungsgemäßen Katalysators bei Einsatzmaterialien erwiesen, die Kohlenwasserstoffe der Gruppe der C_2- bis C_6-Paraffine enthalten. Zur Verbesserung der Umsetzung ist es vorteilhaft, dem Strom der paraffinischen Kohlenwasserstoffe O_2 zuzusetzen, da der Sauerstoff mit dem freigesetzten Wasserstoff reagiert und so das Reaktionsgleichgewicht verschiebt. Als besonders zweckmäßig hat sich ein mol-Verhältnis der paraffinischen Kohlenwasserstoffe zum O_2 im Bereich von 1 : 0,2 bis 1 : 1,5, insbesondere im Bereich von 1 : 0,3 bis 1 : 0,7 erwiesen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Zur Herstellung eines Katalysators wurden 14 g Θ-Al_2O_3 als Trägermaterial (spezifische Oberfläche 130 m^2/g) mit einer wäßrigen Lösung von zwei Salzen imprägniert. Diese Lösung wurde gebildet aus 15 cm^3 Wasser, in das 2,5 g Kalziumnitrat (Tetrahydrat) und 0,7 g Nickelnitrat (Hexahydrat) gegeben wurde. Das imprägnierte Trägermaterial verblieb 10 Stunden lang bei Raumtemperatur und wurde dann bei 100 °C für eine Dauer von 5 Stunden und bei 150 °C für eine Dauer von weiteren 5 Stunden getrocknet. Das trockene Material wurde dann anschließend bei 350 °C für 2 Stunden und bei 550 °C für weitere 2 Stunden kalziniert, wobei die Rate des Temperaturanstiegs bei etwa 1 °C/min lag.

Das auf diese Weise erzeugte Material wurde anschließend imprägniert mit Orthophosphorsäure (55 g von 84 %-Phosphorsäure in 18 cm^3 Wasser). Danach wurde das Material getrocknet und in der vorstehend beschriebenen Weise erneut kalziniert. Anschließend wurde das Material mit Zinn-Dichlorid (0,29 g von $SnCl_2 \times 2 H_2O$ in 20 cm^3 Ethanol mit Zugabe von 0,2 g konzentrierter Salzsäure bei leichter Erwärmung auf bis zu 40 °C ständig gerührt) imprägniert, getrocknet und wiederum wie vorstehend beschrieben kalziniert.

Danach wurde dieses Material mit 18 cm^3 einer wäßrigen Lösung von Hexachloroplatin-Säure (0,093 g metallisches Pt) imprägniert, getrocknet und in gleicher Weise wieder kalziniert. Abschließend wurde das Material mit 18 cm^3 einer wäßrigen Lösung, die 0,36 g KNO_3 enthielt, imprägniert, getrocknet und wiederum in der beschriebenen Weise kalziniert. Auf diese Weise wurde ein Katalysator hergestellt, der bezogen auf das Gesamtkatalysatorgewicht in Gew.-% folgende Zusammensetzung hatte:

3 %	Ca
1 %	Ni
1 %	P
2 %	Sn
1 %	K
0,6 %	Pt
0,5 %	Cl

Dieser Katalysator ist als Katalysator A in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 2

Die Wirksamkeit des Katalysators A wurde getestet in einem Versuch, der 5 Stunden dauerte und bei dem Propan in einer Dampfatmosphäre dehydriert wurde. Als Versuchsbedingungen wurden folgende Werte eingestellt:

P = 1 bar
T = 550 °C
WHSV = 1,2 h^{-1}
H_2O/C_3 = 4,5 (mol)

Die sich dabei ergebende Konversionsrate, die Selektivität und die Propanausbeute sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 3

In entsprechender Form, wie dies im Beispiel 1 beschrieben wurde, wurden Katalysatoren B, C, D und E hergestellt, wobei lediglich der P-Gehalt in Stufen auf 2,0 % (B), 2,5 % (C), 3,5 % (D) bzw. 5,0 % (E) gesteigert wurde. Die Zusammensetzung der Katalysatoren B bis E ist in der Tabelle 1 angegeben. Ebenso sind in dieser Tabelle die bei einem Wirksamkeitstest dieser Katalysatoren erzielten Ergebnisse wiedergegeben, wobei die Versuchsbedingungen dieselben waren wie im Beispiel 2.

Beispiel 4

Zum Vergleich mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren A bis E wurde ein Katalysator F wiederum analog zu der im Beispiel 1 beschriebenen Weise hergestellt, wobei allerdings weder P noch Ca in die Zusammensetzung gegeben wurde. Auch dieser Katalysator wurde unter den im Beispiel 2 angegebenen Bedingungen getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 5

Als zweites Vergleichsbeispiel wurde ein Katalysator G analog zu der im Beispiel 1 beschriebenen Weise hergestellt, der die Zusammensetzung des Katalysators B mit der Ausnahme aufwies, daß kein Ni enthalten war. Dieser Katalysator G wurde

wiederum unter den Versuchsbedingungen des Beispiels 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 6

Es wurde ein Katalysator H analog zu der beschriebenen Weise hergestellt, dessen Zusammensetzung sich vom Katalysator D darin unterschied, daß der Gehalt an K auf 1,5 % und der Gehalt an P auf 3 % erhöht wurde und außerdem anstatt 1 % Ni hierbei 3,5 % Fe zugegeben wurde. Die Fe-Zugabe erfolgte in Form einer wäßrigen Lösung von $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$. Auch dieser Katalysator wurde wiederum unter den Bedingungen des Beispiels 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 7

Es wurde ein Katalysator K analog zu der beschriebenen Weise hergestellt, der sich in seiner Zusammensetzung im wesentlichen von dem Katalysator H lediglich dadurch unterschied, daß anstelle von 3,5 % Fe hierbei 1 % Pd zugegeben wurde. Das Palladium wurde in Form einer wäßrigen Lösung von $PdCl_2$ zugegeben, die 3 % HCl enthielt. Die Wirksamkeit wurde wiederum unter den Bedingungen des Beispiels 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 8

Es wurde ein Katalysator L analog zu der beschriebenen Weise hergestellt, der sich vom Katalysator D lediglich dadurch unterschied, daß der Gehalt an P von 3,5 % auf 3,0 % abgesenkt wurde und anstelle von 3 % Ca hierbei 3 % Ce zugegeben wurde. Auch dieser Katalysator wurde wieder unter den Bedingungen des Beispiels 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 9

Es wurde ein Katalysator M in entsprechender Weise wie der Katalysator B hergestellt, wobei lediglich der Gehalt an K von 1 % auf 2,2 % erhöht wurde. Auch dieser Katalysator wurde unter den Bedingungen des Beispiels 2 getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 10

Es wurde ein Katalysator N in entsprechender Weise wie der Katalysator D hergestellt, wobei allerdings der Gehalt an P von 3,5 % auf 3 % gesenkt und anstelle von 1 % K hierbei
2 % Cs zugegeben wurde. Der Katalysator wurde wiederum unter den Bedingungen des Beispiels 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 11

Es wurde ein Katalysator R in entsprechender Weise wie der Katalysator B hergestellt, wobei sich die Zusammensetzung lediglich darin von der Zusammensetzung des Katalysators B unterschied, daß anstelle von 3 % Ca hierbei 2 % Ba zugesetzt wurde. Das Barium wurde als Nitrat in wässriger Lösung zugegeben. Der Katalysator wurde wiederum unter den Bedingungen des Beispiels 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 12

Wiederum zum Vergleich mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren wurde ein Katalysator S in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise hergestellt, wobei allerdings die Elemente Ni, Ca und P aus der Zusammensetzung herausgelassen wurden. Auch dieser Katalysator wurde wiederum unter den Bedingungen des Beispiels 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Aus Tabelle 1 ist deutlich ersichtlich, daß die Zugabe von Ca, Ni und P zu an sich bekannten Platin-Zinn-Kalium-Katalysatoren einen ganz beträchtlichen Anstieg der Katalysatoraktivität in Bezug auf die Dehydrierung von Parafinen in Dampfumgebung bewirkt. Dies zeigen die erfindungsgemäßen Katalysatoren A bis E beispielsweise im Vergleich zu dem Vergleichskatalysator S. Dies ist ein für den Fachmann völlig unerwarteter Effekt, weil die Zugabe von lediglich einer dieser Komponenten (nämlich Ni) oder lediglich von zwei dieser Komponenten (nämlich Ca und P) einen negativen Einfluß auf die Katalysatorwirksamkeit haben, wie dies die beiden nicht erfindungsgemäßen Katalysatoren F und G im Vergleich zum ebenfalls nicht erfindungsgemäßen Katalysator S zeigen. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, daß es allgemein bekannt ist, daß P ein Katalysatorgift bei der katalytischen Dehydrierung mittels Edelmetall-Katalysator ist. Die Tabelle 1 zeigt bei den Katalysatoren H und K, daß der Promotoreffekt auch gewährleistet ist, wenn anstelle von Ni ein anderes Metall der Eisengruppe (Gruppe VIII), die in Bezug auf Platin als Katalysatorgift gelten, oder

Palladium eingesetzt wird. Am Beispiel der Katalysatoren L und R ist zu erkennen, daß anstelle von Kalzium auch ein anderes Erdalkalimetall (z.B. Barium) oder ein Seltenerdmetall (z.B. Cer) eingesetzt werden kann.

Beispiel 13

Die Katalysatoren B, L und S wurden zur Überprüfung ihrer Langzeitwirksamkeit einem Betriebstest unterworfen, bei dem die gleichen Bedingungen wie im Beispiel 2 eingestellt wurden. Es wurde lediglich die Versuchsdauer wesentlich ausgedehnt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Bei dem Vergleichskatalysator S mußte der Versuch bereits nach etwa 20 Betriebsstunden wegen Verkokung abgebrochen werden.

Beispiel 14

Die Katalysatoren B und D wurden ebenfalls einem Langzeittest bei der Dehydrierung von Propan unterworfen. Im Unterschied zu den Versuchsbedingungen des Beispiels 13 wurden jedoch folgende Parameterwerte eingestellt:

P = 2 bar
T = 580°C
WHSV = 1,2 h^{-1}
H_2O/C_3 = 6 (mol).

Beim Katalysator B wurde das Verhältnis H_2O/C_3 anstatt auf 6 (mol) auf 4 (mol) eingestellt. Die Ergebnisse der beiden Versuche sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Beispiel 15

Der Katalysator B wurde in einem Versuch getestet, bei dem während einer Versuchsdauer von 5 Stunden Isobutan unter folgenden Bedingungen dehydriert wurde:

P = 1 bar
T = 530 bis 550°C
WHSV = 1,2 h^{-1}
H_2O/iC_4 = 4 (mol).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Katalysatoren werden durch die Ergebnisse der in den Tabellen 2 und 3 dargestellten Langzeitversuche klar bestätigt. Die verbesserte Aktivität und Selektivität zeigt sich auch bei der Dehydrierung anderer Parafine wie etwa Isobutan. Die hierfür in Tabelle 4 wiedergegebenen Versuchsergebnisse bestätigen, daß die Katalysatorwirksamkeit bei der Dehydrierung von Olefinen sowohl in einer reinen Wasserdampfumgebung als auch bei Zusatz von Sauerstoff (untere Hälfte der Meßergebnisse in Tabelle 4) gewährleistet ist. Im Vergleich zu den eingangs beschriebenen bekannten Katalysatoren zeigt der erfindungsgemäße Katalysator auch über längere Betriebsdauer eine deutlich bessere Aktivität, so daß die Zykluszeit zwischen zwei Reaktivierungsbehandlungen wesentlich größer ist.

Patentansprüche

1. Kalzinierter Katalysator zur Umwandlung paraffinischer Kohlenwasserstoffe in korrespondierende Olefine durch Dehydrierung, wobei der Katalysator ein oxidisches, thermisch stabilisiertes Trägermaterial und eine katalytisch aktive Komponente beinhaltet, die auf dem Trägermaterial aufgetragen ist und folgende Zusammensetzung aufweist (in Gew.-% des Gesamtkatalysatorgewichts):
 a) 0,2 bis 2,0 % mindestens eines der Elemente der Gruppe Pt und Ir,
 sowie als Promotor eine Kombination von Elementen aus jeder der folgenden sechs Stoffgruppen:
 b) 0,2 bis 5,0 % mindestens eines der Elemente Ge, Sn, Pb, Ga, In, Tl,
 c) 0,1 bis 5,0 % mindestens eines der Elemente Li, Na, K, Rb, Cs, Fr,
 d) 0,2 bis 5,0 % mindestens eines der Elemente Fe, Co, Ni, Pd,
 e) 1,0 bis 5,0 % P,
 f) 0,2 bis 5 % mindestens eines der Elemente Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra sowie der Lanthaniden,
 g) 0,1 bis 2 % Cl.

2. Katalysator nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß das Trägermaterial Al_2O_3, insbesondere Θ-Al_2O_3 ist.

3. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 2,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß der Gehalt der Elemente der Stoffgruppe a) auf 0,3 bis 0,6 % geschränkt ist.

4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3;
 dadurch gekennzeichnet,
 daß der Gehalt der Elemente aus der Stoffgruppe b) auf 0,5 bis 2,5 % beschränkt ist.

5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4;
 dadurch gekennzeichnet,
 daß der Gehalt der Elemente aus der Stoffgruppe c) auf 0,5 bis 1,5 % beschränkt ist.

6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5;
dadurch gekennzeichnet,
daß der Gehalt der Elemente aus der Stoffgruppe d) auf 1,0 bis 3,0 % beschränkt ist.

7. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6;
dadurch gekennzeichnet,
daß der P-Gehalt auf 2,0 bis 4,0 % beschränkt ist.

8. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 7;
dadurch gekennzeichnet,
daß der Gehalt der Elemente aus der Stoffgruppe f) auf 1,0 bis 3,0 % beschränkt ist.

9. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 8;
dadurch gekennzeichnet,
daß Pt als Element aus der Gruppe a) ausgewählt ist.

10. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 9;
dadurch gekennzeichnet,
daß Sn als Element aus der Gruppe b) ausgewählt ist.

11. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10;
dadurch gekennzeichnet,
daß K als Element aus der Gruppe c) ausgewählt ist.

12. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 11;
dadurch gekennzeichnet,
daß Cs als Element aus der Gruppe c) ausgewählt ist.

13. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 12;
dadurch gekennzeichnet,
daß Fe und/oder Ni als Element aus der Gruppe d) ausgewählt ist.

14. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 13;
dadurch gekennzeichnet,
daß Ca als Element aus der Gruppe f) ausgewählt ist.

15. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 14;
dadurch gekennzeichnet,
daß Ba als Element aus der Gruppe f) ausgewählt ist.

16. Verfahren zur Umwandlung paraffinischer Kohlenwasserstoffe in korrespondierende Olefine, bei dem ein Strom der paraffinischen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf vermischt und bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 650 °C sowie einem Druck von wenigstens 1,0 bar (absolut) mit einem Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 15 in Kontakt gebracht wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Strom der paraffinischen Kohlenwasserstoffe und der Wasserdampf frei von H_2 sind.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
daß das mol-Verhältnis des Wasserdampfs zu den paraffinischen Kohlenwasserstoffen wenigstens 0,5 : 1 beträgt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
daß das mol-Verhältnis des Wasserdampfs zu den paraffinischen Kohlenwasserstoffen beschränkt ist auf max. 10 : 1.

20. Verfahren nach den Ansprüchen 18 und 19,
dadurch gekennzeichnet,
daß das mol-Verhältnis des Wasserdampfs zu den paraffinischen Kohlenwasserstoffen im Bereich von 1 : 1 bis 6 : 1 liegt.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 20,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Kohlenwasserstoffe der Gruppe der C_2-bis C_6-Paraffine angehören.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 21,
dadurch gekennzeichnet,
daß O_2 dem Strom der paraffinischen Kohlenwasserstoffe zugesetzt wird.

23. Verfahren nach Anspruch 22,
dadurch gekennzeichnet,
daß das mol-Verhältnis der paraffinischen Kohlenwasserstoffe zum O_2 im Bereich von 1 : 0,2 bis 1 : 1,5 liegt.

24. Verfahren nach Anspruch 23,
dadurch gekennzeichnet,
daß das mol-Verhältnis der paraffinischen Kohlenwasserstoffe zum O_2 im Bereich von 1 : 0,3 bis 1 : 0,7 liegt.

Tabelle 1

Katalysator	Zusammensetzung (Gew.-%)							Konversion (%)	Selektivität (mol-%)	Propylen-Ausbeute (mol-%)
	a	b	c	d	e	f	g			
A	0,6 Pt	2 Sn	1 K	1 Ni	1 P	3 Ca	0,5 Cl	38	88	33,4
B	0,6 Pt	2 Sn	1 K	1 Ni	2 P	3 Ca	0,5 Cl	44,7	94	42
C	0,6 Pt	2 Sn	1 K	1 Ni	2,5 P	3 Ca	0,5 Cl	49	94	46
D	0,6 Pt	2 Sn	1 K	1 Ni	3,5 P	3 Ca	0,5 Cl	55,5	91	50,5
E	0,6 Pt	2 Sn	1 K	1 Ni	5 P	3 Ca	0,5 Cl	40,0	95	38
F*)	0,6 Pt	2 Sn	1 K	1 Ni	-	-	0,5 Cl	41,2	68	28
G*)	0,6 Pt	2 Sn	1 K	-	2 P	3 Ca	0,5 Cl	15,4	91	14
H	0,6 Pt	2 Sn	1,5 K	3,5 Fe	3 P	3 Ca	0,5 Cl	52	93	48,4
K	0,6 Pt	2 Sn	1,5 K	1 Pd	3 P	3 Ca	< 2 Cl	48	95,5	45,8
L	0,6 Pt	2 Sn	1 K	1 Ni	3 P	3 Ce	0,5 Cl	55	89,5	49,2
M	0,6 Pt	2 Sn	2,2 K	1 Ni	2 P	3 Ca	0,5 Cl	47,5	92,5	43,9
N	0,6 Pt	2 Sn	2 Cs	1 Ni	3 P	3 Ca	0,5 Cl	57	90,5	51,6
R	0,6 Pt	2 Sn	1 K	1 Ni	2 P	2 Ba	0,5 Cl	52	93	48,4
S*)	0,6 Pt	2 Sn	1 K	-	-	-	0,5 Cl	34	88	30

*) Vergleichsbeispiele

Tabelle 2

Langzeittest P = 1 bar H_2O/C_3 = 4,5 (mol) WHSV = 1,2 h^{-1}	Betriebsdauer (h)											
	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Katalysator B												
Temperatur (°C)	550	550	580	580	580	580	580	580	580	580	580	590
Konversion (%)	51	54	64	64,5	63,5	62	60	58	58	57	54	57,5
Selektivität (mol-%)	91	92	87	88	89	90	90	92	92	92	93	91
Katalysator L												
Temperatur (°C)	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550
Konversion (%)	56	56	56	56	55	55	55	55	55	54	54	54
Selektivität (mol-%)	90	91	91	92	93	93	93	94	94	95	95	95
Katalysator S												
Temperatur (°C)	550	560	570	580								
Konversion (%)	34	36	38	40								
Selektivität (mol-%)	89	87	86	85								

Tabelle 3

Langzeittest P = 2 bar WHSV = 1,2 h^{-1}		Betriebsdauer (h)										
		5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Katalysator B H_2O/C_3 = 6 (mol)	Temperatur (°C)	580	580	580	580	580	580	580	580	580	590	590
	Konversion (%)	57	56	56	55	55	54	53	51	50	52	50
	Selektivität (Gew.-%)	85	86	86	87	88	88	89	89	89	88	88
	Propylenausbeute (Gew.-%)	48,5	48	48	48	48,5	47,5	47	45,5	44,5	46	44
Katalysator D H_2O/C_3 = 4 (mol)	Temperatur (°C)	580	580	580	580	580	580	580	580	600	600	600
	Konversion (%)	55	56	56	54	53	53	52	50	57	53	50
	Selektivität (Gew.-%)	85	86	86	88	90	90	90	91	89	89	90
	Propylenausbeute (Gew.-%)	47	48	48	47,5	47,5	47,5	47	45,5	50,5	47	45

Tabelle 4

Temperatur (°C)	O_2-Gehalt im Einsatzmaterial	Konversion (%)	Selektivität (mol-%)	Isobutylen-Ausbeute (mol-%)
530	kein	59	96,5	56,9
540	kein	61,5	96	59
550	kein	63,5	96	61
550	0,4	66,5	96	62,8
550	0,7	66	94	62
550	1,4	66	93	61,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. ional Application No
PCT/DE 98/03495

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J23/89 C07C5/333

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 749 779 A (INDIAN PETROCHEMICALS CORP LIM) 27 December 1996 see claims; examples	
A	US 4 551 574 A (IMAI TAMOTSU ET AL) 5 November 1985 see claims; examples	
A	US 4 677 237 A (IMAI TAMOTSU ET AL) 30 June 1987 see claims; examples	
A	WO 94 29021 A (NORSKE STATS OLJESELSKAP ;AKPORIAYE DUNCAN (NO); ROENNEKLEIV MORTE) 22 December 1994 cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 April 1999	04/05/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Schwaller, J-M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Best Available Copy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte ional Application No
PCT/DE 98/03495

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0749779 A	27-12-1996	NONE	
US 4551574 A	05-11-1985	EP 0183861 A	11-06-1986
		US 4486547 A	04-12-1984
		AT 35918 T	15-08-1986
		IN 163412 A	17-09-1988
US 4677237 A	30-06-1987	BR 8602786 A	02-02-1988
		US 4595673 A	17-06-1986
		AU 581519 B	23-02-1989
		AU 5833386 A	10-12-1987
		JP 62298449 A	25-12-1988
		DD 266037 A	22-03-1989
		IN 166585 A	09-06-1990
WO 9429021 A	22-12-1994	NO 932173 A	15-12-1994
		AT 177971 T	15-04-1999
		AU 7009094 A	03-01-1995
		EP 0705136 A	10-04-1996
		NO 954943 A	06-12-1995
		US 5817596 A	06-10-1998

Best Available Copy

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 98/03495

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01J23/89 C07C5/333

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 749 779 A (INDIAN PETROCHEMICALS CORP LIM) 27. Dezember 1996 siehe Ansprüche; Beispiele	
A	US 4 551 574 A (IMAI TAMOTSU ET AL) 5. November 1985 siehe Ansprüche; Beispiele	
A	US 4 677 237 A (IMAI TAMOTSU ET AL) 30. Juni 1987 siehe Ansprüche; Beispiele	
A	WO 94 29021 A (NORSKE STATS OLJESELSKAP ;AKPORIAYE DUNCAN (NO); ROENNEKLEIV MORTE) 22. Dezember 1994 in der Anmeldung erwähnt	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
23. April 1999	04/05/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Schwaller, J-M

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

Best Available Copy

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. ...nales Aktenzeichen
PCT/DE 98/03495

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0749779	A	27-12-1996	KEINE		
US 4551574	A	05-11-1985	EP	0183861 A	11-06-1986
			US	4486547 A	04-12-1984
			AT	35918 T	15-08-1986
			IN	163412 A	17-09-1988
US 4677237	A	30-06-1987	BR	8602786 A	02-02-1988
			US	4595673 A	17-06-1986
			AU	581519 B	23-02-1989
			AU	5833386 A	10-12-1987
			JP	62298449 A	25-12-1988
			DD	266037 A	22-03-1989
			IN	166585 A	09-06-1990
WO 9429021	A	22-12-1994	NO	932173 A	15-12-1994
			AT	177971 T	15-04-1999
			AU	7009094 A	03-01-1995
			EP	0705136 A	10-04-1996
			NO	954943 A	06-12-1995
			US	5817596 A	06-10-1998

Best Available Copy